

La pintura romana en *Hispania*

Del estudio de campo a su puesta en valor



Edición científica

Alicia Fernández Díaz
Gonzalo Castillo Alcántara



Universidad de Murcia

La pintura romana en *Hispania* Del estudio de campo a su puesta en valor

Edición científica

Alicia Fernández Díaz
Gonzalo Castillo Alcántara



Universidad de Murcia
2020

La pintura romana en *Hispania* : del estudio de campo a su puesta en valor / Edición científica: Alicia Fernández Díaz, Gonzalo Castillo Alcántara.-- Murcia : Universidad de Murcia. Servicio de Publicaciones, 2020.

490 p : il. col.

ISBN 978-84-17865-72-6

Pintura mural romana.
Fernández Díaz, Alicia
Castillo Alcántara, Gonzalo
Universidad de Murcia. Servicio de Publicaciones.

75.052(37:460)

904(37:460)

1ª Edición 2020

Reservados todos los derechos. De acuerdo con la legislación vigente, y bajo las sanciones en ella previstas, queda totalmente prohibida la reproducción y/o transmisión parcial o total de este libro, por procedimientos mecánicos o electrónicos, incluyendo fotocopia, grabación magnética, óptica o cualesquiera otros procedimientos que la técnica permita o pueda permitir en el futuro, sin la expresa autorización por escrito de los propietarios del copyright.

Los editores declaran que todos los trabajos son originales y han sido sometidos a un proceso de revisión por pares.

© Edición científica: Alicia Fernández Díaz y Gonzalo Castillo Alcántara

© Presentación, prólogo y capítulos: autores

© Universidad de Murcia, Servicio de Publicaciones, 2020



ISBN: 978-84-17865-72-6

Depósito Legal: MU 929-2020

Impreso en España - Printed in Spain

Imprime: Servicio de Publicaciones. Universidad de Murcia
Campus de Espinardo. 30100-MURCIA

La pintura romana en *Hispania*

Del estudio de campo a su puesta en valor

Edición científica

Alicia Fernández Díaz
Gonzalo Castillo Alcántara

Patrocinan:



Pictores et officinae per provincias. La circulación de modelos pictóricos urbanos y rurales por el sur de la Tarraconense y de la Lusitania desde una perspectiva integral (HAR2016-74847-P) – MICIU/AEI/FEDER/UE



Pictores et officinae per provincias II. La circulación de modelos pictóricos urbanos y rurales por el sur de la Tarraconense, Lusitania y Bética desde una perspectiva integral. Esta publicación es parte del proyecto de I+D+I PID2019-104983GB-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033

Índice

Presentación.....	VII
Prólogo.....	XIII
Introducción	15
<i>Lorenzo Abad Casal</i> . La pintura mural romana en España: Estado de la cuestión y evolución histórica	17
I. Novedades en torno a la pintura mural romana de la Tarraconense, Bética y Lusitania.....	33
<i>Lara M. Íñiguez Berrozpe</i> . Novedades en el estudio de la pintura romana del cuadrante nororiental de la península ibérica.....	35
<i>Carmen Guiral Pelegrín</i> . La decoración pictórica de la villa romana de Els Munts (Altafulla, Tarragona): la caracterización de una <i>officina pictores</i>	51
<i>Lourdes Romero López</i> . Aproximación al estudio de las pinturas murales procedentes del <i>peristylum</i> de la villa romana de Torre Llauder de Mataró (el Maresme)	67
<i>Inmaculada Delage González, Tamara Peñalver Carrascosa</i> . Un <i>cubiculum</i> pintado en la casa del Peristilo (Los Bañales, Uncastillo, Zaragoza).....	77
<i>Lara M. Íñiguez Berrozpe, Pedro Rodríguez Simón</i> . Programas pictóricos en el yacimiento de El Pueyo (Belchite, Zaragoza).....	85
<i>Alicia Fernández Díaz, Gonzalo Castillo Alcántara</i> . La decoración pictórica de la <i>porticus post scaenam</i> del teatro romano de Cartagena.....	95
<i>Víctor Velasco Estrada</i> . La pintura romana del siglo III d.C. en <i>Carthago Nova</i> : la habitación 13 del Edificio del Atrio.....	121
<i>Víctor Velasco Estrada, José Iborra Rodríguez</i> . Una posible escena nilótica en <i>Carthago Nova</i>	133
<i>Tamara Peñalver Carrascosa</i> . Imitaciones de mármoles en la pintura mural romana de las <i>domus</i> valencianas	143
<i>Alicia Fernández Díaz, Rosario Cebrián Fernández</i> . El II y III estilo pompeyano de <i>Segobriga</i> : análisis del material pictórico procedente del relleno constructivo del anfiteatro.....	153
<i>Ana Lucía Sánchez Montes</i> . La pintura mural del <i>peristylum</i> de la casa de los Grifos de <i>Complutum</i> (Alcalá de Henares, Madrid)	177
<i>Clara Martín García, Víctor Cabañero, Santiago Martínez Caballero, Cristina Gómez González</i> . Nuevas aportaciones al conocimiento del conjunto pictórico del edificio de Los Cinco Caños, Coca, Segovia	197
<i>Olga Gago Muñiz</i> . La pintura romana en los castros, el ejemplo del Chao Samartin (Asturias)	211
<i>Teresa López Martínez, Ana Isabel Calero Castillo, Ana García Bueno, M^a. Victoria Peinado Espinosa, Manuel Moreno Alcaide, M^a. Isabel Fernández García</i> . Primera aproximación a la pintura mural de <i>Isturgi</i> . Los Villares de Andújar (Jaén)	225
<i>Irene Loschi</i> . Las decoraciones pictóricas de <i>Colonia Augusta Firma Astigi</i> (Écija, Sevilla).....	237
<i>Ana M^a Bejarano Osorio, Macarena Bustamante-Álvarez, Gonzalo Castillo Alcántara</i> . Novedades Arqueológicas en torno a la casa del Mitreo (Mérida), un sitio excepcional para el estudio de pintura en <i>Hispania</i>	255
II. De las fuentes literarias a lo que la Arqueometría muestra	273
<i>Jorge Tomás García</i> . Textos, fuentes y testimonios teóricos sobre la técnica, pigmentos y morteros de la pintura mural romana.....	275

<i>José Rafael Ruiz Arrebola. Estudio arqueométrico aplicado a las pinturas murales romanas.....</i>	283
<i>Alicia Fernández Díaz, Gonzalo Castillo Alcántara, Asunción Alías Linares, Marcos Lanzón, Darío Bernal Casasola, José Manuel Vargas Girón. De Gades a Carthago Nova: Análisis físico-químicos de morteros y restos pictóricos en dos enclaves costeros peninsulares.....</i>	295
<i>Margarita Sánchez-Simón, Susana E. Jorge-Villar. Las pinturas murales de la villa romana de Almenara de Adaja-Puras (Valladolid, España): estudio mediante espectroscopía Raman de muestras de pigmentos procedentes del salón con el mosaico de Pegaso.....</i>	315
<i>María José Merchán García, Trinidad Nogales Basarrate, Pilar Merchán García. Técnicas de documentación de la policromía en la estatuaria antigua. Augusta Emerita como ejemplo.....</i>	331
<i>Ana Isabel Calero-Castillo, Teresa López Martínez, Ana García Bueno, Víctor Jesús Medina Flórez. Las cornisas romanas de Castulo. Avance de resultados de los materiales constitutivos y técnicas de ejecución.....</i>	339
III. Registro, estudio y difusión de la pintura romana	351
<i>Alicia Fernández Díaz, Gonzalo Castillo Alcántara, Mariano Flores Gutiérrez. Hispania Pictura: una base de datos en abierto.....</i>	353
<i>Carmen Guiral Pelegrín, Lara Íñiguez Berrozpe, J. Carlos Sáenz Preciado, Manuel A. Martín-Bueno. Proyecto PÍCTOR. Estudio de la pintura mural romana del Municipium Augusta Bilbilis.....</i>	371
<i>Izaskun Martínez Peris, Víctor Velasco Estrada, María José Madrid Balanza, José Miguel Noguera Celdrán, Irene Bragantini, Alicia Fernández Díaz. El Parque Arqueológico del Molinete (Cartagena): registro y conservación de la pintura mural romana.....</i>	379
<i>Josefina García-León, David García Martínez, Alicia Fernández-Díaz, Gonzalo Castillo Alcántara. Reconstrucción virtual y modelado tridimensional de la villa romana de Portmán y su programa ornamental</i>	399
<i>Juan Altieri Sánchez. En el límite de la hipótesis: restitución iconográfica en la restauración de las Pinturas Báquicas de la casa del Mitreo de Mérida.....</i>	411
<i>Lidia Font Pagès. Del fragmento al panel expuesto. Pinturas murales de la domus Avinyó de Barcelona</i>	423
<i>Francisco Arias de Haro, Rebeca Hernández Sánchez, David Expósito Mangas, Isidoro García Hernández, Irene Marta Calabria Salvador. Documentación, estudio y virtualización: pinturas murales en la sala del Mosaico de los Amores de Castulo.....</i>	443
<i>Dorothee Neyme, avec une contribution de Fulvio Iannucci. La valorisation scientifique par le documentaire : le cas du tombeau des Néréides d'époque sévérienne à Cumès (Campanie, Italie)</i>	451
<i>Norbert Zimmermann. L'evoluzione della pittura parietale romana ad Efeso in base alle testimonianze pittoriche dell'Hanghaus 2</i>	459
IV. A modo de conclusión	475
<i>Irene Bragantini. La pittura romana in Spagna: questioni di metodo e prospettive di ricerca.....</i>	477

Las pinturas murales de la villa romana de Almenara de Adaja-Puras (Valladolid, España): estudio mediante espectroscopía Raman de muestras de pigmentos procedentes del salón con el mosaico de Pegaso

Wall paintings from the Roman villa of Almenara de Adajas-Puras (Valladolid, Spain): Raman spectroscopy study of pigment samples from the living room with the Pegasus mosaic

MARGARITA SÁNCHEZ-SIMÓN*, SUSANA E. JORGE-VILLAR**

*Universidad de Burgos. Museo de las Villas Romanas de Almenara-Puras

**Universidad de Burgos. CENIEH Centro Nacional de Investigación en Evolución Humana

Resumen

Con el objetivo de profundizar en el estudio de las pinturas murales del singular salón de planta octogonal que aparece en la villa romana de Almenara de Adaja-Puras (Valladolid, España) hemos recurrido a la técnica de espectroscopía Raman. Se han realizado 521 análisis a 50 muestras extraídas de 5 paneles representativos de la decoración de la zona media y superior de la pared.

Los colores estudiados han sido amarillo, azul, blanco, beige, negro, gris, rojo, rosa y verde. Para cada uno de ellos se ha podido determinar cuáles fueron los compuestos utilizados en su fabricación, así como las mezclas utilizadas tanto para oscurecer o para aclarar el tono, o también para conseguir una mayor gama cromática.

Palabras clave: villa romana, pintura mural, pigmentos, espectroscopía Raman, colores.

Abstract

With the aim of deepening the study of wall-painting belonging to a singular octagonal-shape lounge, from the Roman villa of Almenara de Adaja-Puras (Valladolid, Spain), we have used the Raman spectroscopy technique. 521 analyzes were performed on 50 samples taken from 5 panels representative of the decoration of the middle and upper part of the wall.

The colours studied have been yellow, blue, white, beige, black, gray, red, pink and green. For each of them it has been possible to determine which were the compounds used in their manufacture as well as the mixtures used both to darken or to lighten the tone, or also to achieve a greater chromatic range.

Key words: Roman villa, Roman wall painting, pigments, Raman spectroscopy, colours.

I. INTRODUCCIÓN

En la provincia de Valladolid, al sur de la capital, se localiza el yacimiento de la villa romana de Almenara de Adaja-Puras, también conocido como La Calzadilla por el topónimo de la zona (Fig. 1). Desde 2003 los restos de la *pars urbana* se pueden visitar *in situ* gracias a que la Diputación de Valladolid, con la colaboración de la Universidad de Valladolid y de la Junta de Castilla y León, creó el Museo de las Villas Romanas de Almenara-Puras (en adelante

MVR). Con su apertura se ponía fin a un ambicioso proyecto de puesta en valor de los restos arqueológicos que se venía desarrollando desde 1998 y se iniciaba otra etapa, la de la exhaustiva investigación del yacimiento, tarea que se ha plasmado en numerosas publicaciones por parte de una de nosotras (M. Sánchez-Simón) y de C. García-Merino (García-Merino y Sánchez-Simón 2015). En este marco ha tenido cabida la restauración y el estudio inicial de una parte de los revestimientos pictóricos de la zona media y superior de la pared que se hallaron al interior de la habitación 34 (Fig. 2), aquella de planta octogonal que se decoró con el mosaico que representa al caballo Pegaso acompañado por dos ninfas (Fig. 3). Dichas evidencias, sumadas a los zócalos pintados que aún se conservan en los propios muros de la villa, conforman un destacado conjunto de época bajoimperial, concretamente de mediados del siglo IV, datación asignada a la construcción de la villa (García-Merino y Sánchez-Simón 2015: 117).

Dada la relevancia de estos restos, el MVR ha habilitado un espacio específico en sus instalaciones para dar a conocer a los visitantes cómo fue la decoración pictórica de esta sala de especial relevancia para el propietario de la casa (Sánchez-Simón 2010).

A los estudios publicados anteriormente sobre este conjunto (Sánchez-Simón 2010; García-Merino y Sánchez-Simón 2015: 119-121) sumamos con esta nueva contribución los resultados de los análisis de un conjunto de muestras de pigmentos hechos mediante espectroscopía Raman.

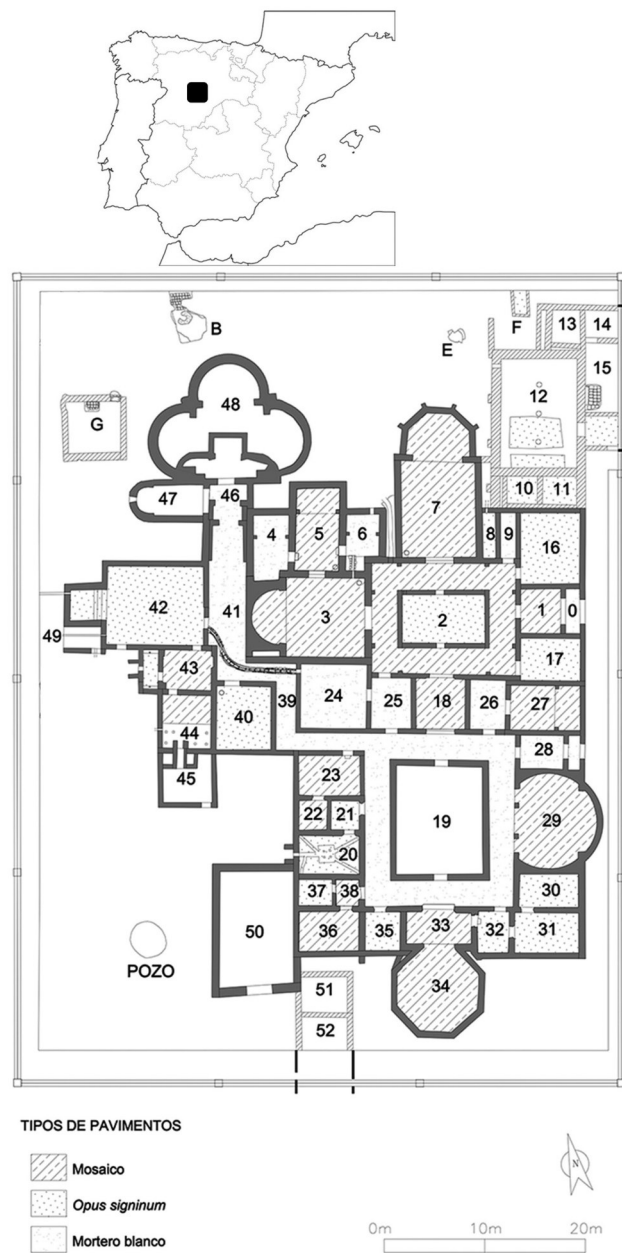


Fig. 1. Planta de la villa de Almenara de Adaja-Puras.



Fig. 2. Croquis con hipótesis de reconstrucción de la decoración parietal de la habitación 34. Restitución: J. R. Almeida basado en M. Sánchez-Simón.



Fig. 3. Estancias 33 y 34. Foto: F. Manteca, Diputación de Valladolid.

II. LAS PINTURAS MURALES DE LA VILLA DE ALMENARA DE ADAJA-PURAS. CUESTIONES GENERALES

El yacimiento de Almenara de Adaja-Puras es un destacado ejemplo de villa romana por diversas razones; y entre ellas lo es por el conjunto de pinturas murales que ha proporcionado. Actualmente decoran todos los zócalos no expoliados de las estancias que bordean el peristilo (Fig. 1, nº 19) y se sabe que también se hallaron en su día adheridas al de la 29, aunque hoy en día no se tiene constancia de su paradero. Todas, excepto evidentemente estas últimas, fueron restauradas en las actuaciones asociadas al *Plan Director de Recuperación Integral* que se desarrolló entre 1998 y 2002. Pero también, junto a las conservadas *in situ*, en dichas intervenciones se engasaron y se extrajeron trozos de gran entidad procedentes de las salas 21, 30, 31, 32, 33, 34 y 36; solo una parte de ellos ha podido ser restaurado, perteneciendo en su mayoría a la 34. Además de todo a lo que acabamos de hacer referencia, algunas fotografías publicadas en 1942 y en 1990 muestran más evidencias que no se han conservado. Con todo, el ejemplo es excepcional, pudiéndose contemplar los zócalos de 13 habitaciones *in situ* y, en un espacio habilitado *ex profeso* en el MVR, parte de la decoración de la zona media y superior de la pared del salón 34, el que cuenta con el mosaico de Pegaso.

La datación del conjunto se establece a mediados del siglo IV d.C., fecha en la que se construyó la *pars urbana* y a la que corresponden las pinturas que se han restaurado (García-Merino y Sánchez-Simón 2004: 180-182). Del conjunto de los restos pictóricos se han publicado de forma específica por una parte los zócalos, que se conservan *in situ* (García-Merino, Sánchez-Simón y Burón Álvarez 2008), y, por otra, los fragmentos decorativos de la estancia 34 (Sánchez-Simón 2010; García-Merino y Sánchez-Simón 2015: 119-121).

III. LA DECORACIÓN PICTÓRICA DEL SALÓN DEL MOSAICO DE PEGASO

III.1. La excavación, individualización y extracción de los paneles de pintura mural

Las pinturas murales que hemos analizado aparecieron en la estancia 34 (Fig. 3), la que tiene el pavimento musivo que muestra a un singular Pegaso áptero que está haciendo surgir la fuente Hipocrene tras golpear con uno de sus cascos en el monte Helicón. Este salón de forma octogonal cubre una superficie de 55 m². Es el único de la vivienda al que se dotó de una escena figurada. Debido al singular tratamiento que se da al equino, se considera que podría tratarse de la representación de un caballo ciertamente apreciado por el propietario que mandó construir la casa (García-Merino y Sánchez-Simón 2015: 97). La habitación está precedida por una antesala, la 33, de 20,22 m², cuyo pavimento -también musivo- reproduce una composición ortogonal de octógonos. Ambas componen un mismo espacio de claras connotaciones áulicas.

Esta sala 34 se conoce desde los 90, cuando parcialmente se exhuma en las actuaciones dirigidas por T. Mañanes (Mañanes Pérez 1992). Aunque no se excavó completamente, sí se intervino en tal grado que se levantaron todos los revestimientos pictóricos de la zona central, los que cubrían el emblema, sin que -lamentablemente- exista información al respecto. Lo que sabemos es que los fragmentos de pinturas extraídas de esta sala, así como otros procedentes de otras, fueron almacenados en cajas y que han sufrido tal degradación que no es posible abordar sobre ellos ningún estudio.

En el año 1998 un equipo de la Universidad de Valladolid dirigido por C. García-Merino retoma las intervenciones en el yacimiento, desarrollando el *Plan Director de Recuperación Integral* promovido y financiado por la Diputación de Valladolid. Siguiendo el programa previsto, en 2000 se completa la excavación de la sala ochavada, descubriéndola en toda su extensión y extrayendo de forma ordenada y rigurosa todos los restos pictóricos que no se habían conservado *in situ*; en esta tarea participaron conjuntamente arqueólogos y restauradores. El procedimiento seguido consistió en la excavación de las UUEE formadas por los escombros de tapial que los cubrían, hasta individualizarlos. Una vez fotografiados y dibujados, se procedió a delimitar los diferentes trozos. En muchos casos se trataba de grandes paneles caídos bien boca arriba, bien boca abajo, que al desplomarse se habían fragmentado en piezas más pequeñas, pero en los que se reconocía perfectamente que se trataba de una misma parte de la pared. En otras ocasiones tal individualización no era tan clara. Fuera cual fuera su estado, el equipo de restauradores dirigidos por M. Hernández Valverde (de la empresa Tresmedios S. L.) procedió a engasarlos (Hernández Valverde 2006). Una vez preparados para su extracción, cada uno fue perfectamente etiquetado (con referencia a la UE, número de sigla y plano) y depositado en un almacén perteneciente a la Diputación de Valladolid a la espera de su posterior estudio, y donde aún se encuentran la mayor parte.

Pero no únicamente se intervino en los paneles desplomados; también se recuperaron los zócalos que aún estaban adheridos a las paredes. Y no solo de esta sala, también de las restantes en las que se conservaban.

III.2. La restauración y análisis de algunos de los fragmentos recuperados

Las características de este conjunto pictórico, destacable tanto por su excepcional estado de conservación como por la cuantía y dimensiones de los fragmentos, aconsejaban el desarrollo de un proyecto que tuviera como finalidad su restauración,

estudio y difusión. Por eso entre 2007 y 2010 se intervino en un total de 20 fragmentos de diferentes dimensiones. Los trabajos, desarrollados por L. Salazar Rabasa, han consistido en la limpieza de la capa pictórica, en la reintegración volumétrica de las lagunas, en el tratamiento del soporte de mortero y en el montaje sobre paneles inertes, preparados para su exhibición dentro de un espacio *ex profeso* habilitado en propio MVR (Salazar Rabasa 2008; 2009; 2011). En algunos casos concretos se han podido relacionar varios fragmentos engasados por separado como partes de un mismo paño; y también lo contrario: trozos que al excavar parecía que tenían conexión, en realidad al limpiarse mostraron motivos muy diferentes.

Siguiendo con nuestro objetivo de estudiar y caracterizar el conjunto pictórico, y tras un largo lapso de tiempo, hemos podido retomar nuevamente esta investigación acometiendo el análisis de diversas muestras de pigmentos procedentes de 5 de los paneles expuestos. Los resultados se exponen en los siguientes apartados.

III.3. Los resultados de la restauración: la decoración pictórica del salón 34

En esta estancia, al igual que en las salas 20, 31 y 36 y en la propia antesala de 34 (la 33), se elige para el zócalo una imitación a una serie de lastras de mármoles dispuestas sucesivamente y cuya pauta de repetición -a pesar de que no se conservan evidencias más que parciales en la mitad oriental- responde a la representación de anchas piezas (de 32 cm) de cipollino o caristio, de negro y de rojo veteados separadas todas entre sí por otras más estrechas (de 16 cm) de ese mismo luculeo. No podemos determinar la altura que alcanzaría este zócalo; no obstante, teniendo en cuenta que en la estancia 33 es de más de 40 cm, es lógico pensar que al menos en la 34 tendría la misma.

Para el resto de la pared, los datos con los que contamos proceden de los fragmentos desplomados sobre el suelo. Con la información de la que se disponía hasta 2008 se elaboró una primera hipótesis (Sánchez-Simón 2010: 20-24) (Fig. 2); pero nuevas limpiezas y restauraciones acometidas posteriormente, así como la identificación de ciertas gotas de pintura que manchan sectores muy concretos de la pared, nos permite ajustar mejor la orientación de algunos de estos paneles y por tanto aportar datos novedosos sobre el desarrollo del esquema compositivo. Así, la disposición de ciertos goterones negros vistos sobre la gruesa banda roja que delimita el friso oscuro en el que se representa la guirnalda vegetal nos permite asegurar que -tanto por encima como por debajo de esa franja- se dibujaron series con imitaciones a placas de mármoles dando lugar a cuadrados y rectángulos con rombos inscritos. Respecto a cómo se desarrolló exactamente esa secuencia y si, además de la forma de las piezas, la sucesión de los tipos de mármoles imitados (veteados, moteados, jaspeados, brocatel...) también estaba sujeta a un patrón determinado, no hay datos concluyentes por el momento.

En cuanto al acanto, este se dibuja con tallos gruesos que se enroscan formando hélices y que nacen de caulículos de los que también salen carnosas hojas y nuevos vástagos con flores rojas. Mamíferos y aves completan esta abigarrada composición; los primeros cobijados al interior de las hélices; los segundos por encima y por debajo de la guirnalda. Roleos dibujados sobre fondo negro y acompañados o no de animales u otros motivos son un tipo de composición ampliamente conocida en los mosaicos, además de en pinturas parietales; como ejemplos de lo primero valgan los suelos de la propia villa de Almenara (habitaciones 3, 4, 7 y 29), si bien en este caso no se acompañan de fauna (García-Merino y Sánchez-Simón 2019: 127-130).

Otro conjunto de fragmentos muestra una composición de grandes paneles (de 90 cm de anchura estimada) subdivididos a su vez en cuadrados y rectángulos que rodean a una lastra grande de aproximadamente 42 cm de ancho. Dentro del esquema decorativo de la habitación, esta zona ocupó un espacio por encima de la banda con incrustaciones que delimita al friso de roleos. Los tipos de mármoles que se imitan, aunque muy variados, son los mismos que se reproducen en otras partes de la sala: lisos de color blanco, veteados y moteados, reconociéndose entre esto últimos el pórvido rojo.

De ser correcta esta hipótesis provisional sobre la decoración, en esta estancia se tendría documentado el esquema desde el suelo hasta una altura aproximadamente de 2 m. Y esta composición se mantuvo sin variar a lo largo del tiempo que estuvo habitada la casa dado que en ninguno de los fragmentos restaurados se han detectado ni repintes ni otras evidencias que pudieran hacer pensar en un cambio y/o reparaciones. Sí es cierto, y a ello se ha aludido antes, que se han detectado ciertas manchas de pintura, goterones, que han salpicado zonas más bajas de la pared; en algunos casos se aprecia que incluso se han tratado de eliminar con un suave raspado. Para explicar la presencia de estas evidencias se podría pensar bien en retoques puntuales hechos cuando se decoró, bien en reparaciones realizadas en diferentes momentos a lo largo del uso de la estancia. Por el momento no es posible decantarse por una u otra explicación ante la falta de datos.

IV. ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN DE MUESTRAS DE PIGMENTOS PROCEDENTES DEL SALÓN CON EL MOSAICO DE PEGASO

IV.1. La espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en la interacción de un haz de luz monocromático (láser) con una molécula; esta dispersa la luz incidente, en su mayor parte de forma elástica (con la misma longitud de onda que la incidente), pero un pequeño porcentaje tiene diferentes frecuencias, es la dispersión inelástica o dispersión Raman. Esta energía se transforma en

un espectro y cada longitud de onda inelástica aparece como una banda o pico Raman. Las características de esta dispersión inelástica vienen determinadas por la composición y la estructura (ordenación de los átomos y tipo de enlaces químicos entre ellos) de cada molécula y condicionan el número, la situación, la intensidad y la anchura de dichas bandas. Por lo tanto, cada molécula tiene un conjunto de bandas con unas características diferentes al de otras moléculas. Dos moléculas con la misma composición, pero diferente estructura (compuestos polimorfos) dispersan la luz de manera diferente, al igual que lo hacen dos moléculas con la misma estructura, pero distinta composición (compuestos isomorfos), por lo que ambos son diferenciables y se pueden identificar incluso cuando aparecen mezclados.

Aunque el fenómeno Raman se descubrió en los años veinte del siglo pasado, su uso para la identificación de compuestos no se extendió hasta la década de los noventa, con el desarrollo de láseres de pequeño tamaño, en los que se podía controlar la potencia hasta niveles de miliwatios. Ya en el siglo XXI, se desarrollaron espectrómetros Raman cada vez de menor tamaño y de menor coste, estando ahora muy extendidos los instrumentos portables (pueden salir del laboratorio, pero no se mueven con facilidad) o portátiles (fácilmente manejables y transportables por una persona) (Colomban 2012; Vandenabeele *et alii* 2007).

La espectroscopía Raman cuenta con numerosas ventajas en el estudio de objetos de arte y materiales valiosos (Couprie 2000; Vandenabeele *et alii* 2007). Una de ellas es que no requiere preparación de la muestra; se pueden realizar análisis directamente sobre la pieza sin necesidad de triturar, pulir, cortar o mezclar con ningún tipo de compuesto para obtener resultados concluyentes. Además, aunque se pueden realizar estudios en forma macro, la inclusión de un microscopio en la mayor parte de los equipos permite la opción de realizar análisis de unas pocas micras cuadradas (hasta 2-4 micras), pudiendo identificarse partículas dispersas en una mezcla, presentes en muy baja proporción. Por otro lado, el láser penetra en la muestra en torno a 4 micras, obteniéndose datos hasta esas profundidades que, en el caso de las pinturas murales, son, fundamentalmente, de la capa pigmentada.

Otra ventaja de esta técnica es que, como cada molécula tiene su propio espectro, el espectro de una mezcla es la suma de los espectros de todas las moléculas analizadas, pudiendo identificarse claramente varias sustancias a la vez, independientemente de que sean orgánicas, inorgánicas o una mezcla de ambas. Con frecuencia, la intensidad del espectro de un compuesto es el reflejo de la proporción en la que aparece, por lo que nos da una idea de si es el compuesto mayoritario o minoritario en la mezcla, aunque, hay que señalar que esto no siempre se cumple, ya que hay compuestos muy sensibles al efecto Raman, dando una señal muy intensa aun apareciendo en baja proporción.

En la actualidad, es muy frecuente encontrar espectrómetros Raman que dispongan de más de un láser. Los láseres más habituales son el verde (en torno a 532 nm) y el infrarrojo cercano (aproximadamente, 780 nm), pero hay instrumentos que funcionan con láseres azules, rojos, infrarrojos o ultravioletas. Aunque muchas moléculas reaccionan de manera similar con diferentes frecuencias, algunas pueden ser más sensibles a uno u otro láser, obteniéndose espectros más intensos en función del color del mismo. Además, los fenómenos de fluorescencia pueden atenuarse con una selección adecuada de la longitud de onda usada. Por ello, en algunas muestras o colores, es necesario realizar análisis con más de un láser para obtener mejores resultados.

A pesar de todas las ventajas de la espectroscopía Raman respecto a otras técnicas analíticas, con ella no se puede autenticar ni datar una pieza de arte. También conviene señalar que cuando un compuesto se identifica, obviamente, es que está en la muestra, pero si no se detecta, particularmente cuando se hacen análisis microscópicos y aparece en muy baja proporción, puede ocurrir que la mala fortuna haga que no se haya “pinchado”, por lo que no se puede decir que no esté, sino que no se ha encontrado.

IV.2. Metodología

Los análisis Raman se han realizado en los laboratorios del CENIEH (Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana), en Burgos (España). Se ha utilizado un espectrómetro DXR Thermo Fisher acoplado a un microscopio confocal Olympus. Para realizar los análisis se ha utilizado un objetivo de 50 x. Este espectrómetro Raman dispone de dos láseres, uno con longitud de onda verde (532 nm) y otro infrarrojo cercano (780 nm). Para aumentar la relación señal/ruido, se han realizado entre 40 y 80 acumulaciones de 10 segundos de exposición. La intensidad del láser ha sido de 0,5 mW para impedir transformaciones composicionales relacionadas con el calor generado por la incidencia del láser sobre la muestra.

IV.3. Materiales

Se han realizado 521 análisis a 50 muestras extraídas de 5 paneles de los hallados entre los escombros. Concretamente se trata de los que se han siglados como 2000/4/11032 E, 2000/4/11032-Tb, 2000/4/12035-X, 2000/4/12035-Sa y 2000/4/12035-Ya (Fig. 4). Se han escogido por ser partes representativas de toda la decoración de la estancia. De hecho, al ancho friso en el que se representan los roleos sobre fondo oscuro pertenece el 12035-X; a la banda con imitaciones de placas de mármoles de formas cuadradas y rectangulares con rombos inscritos, los 11032-Tb y 12035 E. Los otros dos restantes, 12035-Sa y 12035-Ya, formaron parte de la zona más alta de la pared, la que se organiza en grandes paneles con incrustaciones marmóreas nuevamente cuadradas y rectangulares.



Fig. 4. Imagen de los cinco paneles que se muestrearon, todos ellos pertenecientes a la sala octogonal con el mosaico de la figura de Pegaso.

Los colores estudiados son amarillo, azul, blanco, beige, negro, gris, rojo, rosa y verde (Fig. 5).

MUESTRA	COLOR	DESCRIPCIÓN	532 nm	780 nm	TOTAL
12035-X-Ng1	Negro	Fondo del friso de roleos de acanto		4	4
12035-X-Az2	Azul claro	Tallo de la guirnalda de acanto	6	7	13
12035-X-Vd3	Verde	Tallo de la guirnalda de acanto de tono verdoso/beige	7	14	21
12035-X-Ocr4	Ocre rojo	Tallo de la guirnalda de acanto		5	5
12035-X-R5	Rojo intenso	Banda de delimitación del friso de roleos de acanto		9	9
12035-X-Am6	Amarillo	Tallo de la guirnalda de acanto	1	6	7
12035-X-Az7	Azul	Tallos vegetales con hojas y flores	7	7	14
12035-X-R8	Rojo	Tallos vegetales con hojas y flores	5	5	10
12035-X-Bg9	Beige/rosa	Animal, posible cánido	7	13	20
12035-X-Gr10	Gris	Cuerpo de ave		11	11
12035-X-R11	Rojo	Patas de ave		7	7
12035-X-Vd12	Verde	Tallo de la guirnalda de acanto	3	12	15
12035-X-Vd13	Verde claro	Animal, posible herbívoro	2	12	14
12035-X-Vd14	Verde oscuro	Tallo de la guirnalda de acanto	3	10	13
12035-X-Gr15	Gris	Animal, posible herbívoro		8	8
					167
11032 E-B11	Blanco	Imitación a mármol cipollino		10	10
11032 E-Ng2	Negro	Filete de delimitación de incrustación		6	6
11032 E-R3	Rojo oscuro	Imitación a mármol pórico de la incrustación circular		13	13
11032 E-B14	Blanco	Filete de delimitación de la incrustación circular		7	7
11032 E-R5	Rojo	Imitación a mármol pórico en la incrustación triangular		8	8
11032 E-B16	Blanco	Imitación a mármol cipollino		8	8
11032 E-Am7	Amarillo	Imitación a mármol	5	13	18
11032 E-Az8	Azul oscuro	Banda de delimitación	5	7	12

MUESTRA	COLOR	DESCRIPCIÓN	532 nm	780 nm	TOTAL
11032 E-Az9	Azul claro	Vetas azuladas en imitación al mármol cipollino	12	9	21
					103
12035-Ya-B11	Blanco	Incrustación de mármol cipollino	3	2	5
12035-Ya-Gr2	Gris	Incrustación marmórea		7	7
12035-Ya-Vd3	Verde kaki	Incrustación marmórea			
12035-Ya-Ng4	Negro	Filete de separación entre incrustaciones		3	3
12035-Ya-R5	Rojo	Incrustación marmórea cuadrada		6	6
12035-Ya-Az6	Azul	Incrustación marmórea	11	7	18
12035-Ya-R7	Ocre Rojo	Incrustación marmórea cuadrada		8	8
					47
11032-Tb-Am1	Amarillo	Banda de delimitación superior	8	10	18
11032-Tb-Am2	Amarillo	Incrustación marmórea circular		10	10
11032-Tb-Az3	Azul	Banda de delimitación	4	8	12
11032-Tb-Ng4	Negro	Filete de separación entre incrustaciones		9	9
11032-Tb-Am5	Amarillo	Banda de delimitación inferior		12	12
11032-Tb-R6	Rojo	Incrustación marmórea imitando pórfido rojo de forma triangular		5	5
11032-Tb-B17	Blanco	Incrustación marmórea imitando al cipollino de forma triangular.		5	5
11032-Tb-Az8	Azul claro	Veta del mármol cipollino	2	4	6
11032-Tb-R9	Rojo oscuro	Veta en banda amarilla		14	14
					91
12035-Sa-R1	Rojo oscuro	Incrustación marmórea imitando pórfido rojo de forma rectangular		3	3
12035-Sa-Ng2	Negro	Filete de separación entre incrustaciones		4	4
12035-Sa-Az3	Azul	Banda de delimitación		9	9
12035-Sa-R4	Rojo claro	Incrustación marmórea de forma cuadrada		8	8
12035-Sa-Am5	Amarillo	Incrustación marmórea		2	2
12035-Sa-Vd6	Verde	Incrustación marmórea		1	1
12035-Sa-Vd7	Verde kaki	Decoración en las esquinas de la lastra de mármol cipollino		5	5
12035-Sa-Vd8	Verde kaki	Incrustación marmórea		19	19
12035-Sa-Az9	Azul	Banda de delimitación		7	7
12035-Sa-B110	Blanco	Incrustación marmórea imitando cipollino de forma rectangular		6	6
12035-Sa-Az11	Azul claro	Vetas de mármol cipollino		8	8
12035-Sa-R12	Rojo oscuro	Incrustación marmórea de forma cuadrada		5	5
12035-Sa-R13	Granate	Incrustación marmórea de forma cuadrada		8	8
12035-Sa-Rs14	Rosa	Incrustación marmórea de forma cuadrada		5	5
12035-Sa-Az15	Azul	Mancha irregular sobre el fondo rojo de la incrustación marmórea de forma cuadrada		13	13
12035-Sa-R16	Rojo oscuro	Incrustación marmórea de forma rectangular		10	10
				113	113

Fig. 5. En esta tabla se presenta una descripción de cada muestra recogida en los cinco paneles, junto con el número de análisis Raman acumulados con el láser de 532 nm (verde) y con el de 780 nm (infrarrojo cercano).

V. RESULTADOS

Para fabricar un color se utilizan minerales colorantes o pigmentos que, con frecuencia, se mezclan entre sí para obtener distintas tonalidades. En ocasiones, el o los pigmentos se usan puros, pero es habitual que se mezclen con una base blanca para aclarar el tono. En el caso de las pinturas de la sala octogonal de la villa de Almenara de Adaja-Puras, se han detectado diferentes minerales blancos: calcita, dolomita, yeso, cuarzo y anatasa, sin embargo su presencia en los diferentes colores y tonalidades es muy aleatoria, habiéndose detectado que para un mismo color se identifican diferentes combinaciones y en diferentes proporciones, por lo que no se puede definir un patrón relacionando un color o un pigmento con un tipo o grupo de minerales blancos determinado. Aunque en los siguientes apartados se describen exactamente los compuestos que han sido identificados en cada color, cuando se estudian las distintas formas de obtener los colores y sus tonalidades, solamente se han tenido en cuenta los compuestos colorantes (Fig. 6). En la Figura 7 aparecen las bandas Raman características de cada compuesto identificado en estas muestras.

COLOR	PIGMENTOS	BANDAS SIN ASIGNAR
Amarillo	Goethita	
	Goethita, hematites	
	Goethita, hematites, vidrio azul	
	Goethita, hematites	797
Azul	Vidrio azul	
	Vidrio azul, carbón	
	Vidrio azul, carbón	1451 ¿Paraloid?
	Vidrio azul, hematites, carbón	
	Vidrio azul, hematites, carbón	1540, 1486, 1420, 1340, 1282, 1214, 972, 867, 777, 741, 686, 657
	Vidrio azul, hematites, carbón, (piroxeno/anfibol)	
	Vidrio azul, hematites, carbón, (ilmenita)	
	Vidrio azul, hematites, goethita, carbón (ilmenita)	
Blanco	Calcita	
	Calcita, cuarzo	
	Calcita, yeso	
	Calcita, carbón	
	Calcita, yeso, dolomita, vidrio azul	
Beige/rosa	Calcita, dolomita, cuarzo, anatasa, hematites, carbón	
Negro	Carbón	
Gris	Carbón, vidrio azul	
	Carbón, hematites	
Rojo	Hematites	
	Hematites, carbón	
Verde	Glauconita/celadonita	1358, 1275
	Glauconita/celadonita, carbón	
	Glauconita/celadonita, goethita, carbón	
	Glauconita/celadonita, goethita, hematites, carbón	1352, 1270+ 646
	Vidrio azul, carbón	1593, 1333, 1264, 1093
Verde kaki	Hematites, goethita, carbón	
	Hematites, carbón	

Fig. 6. Tabla con la relación de pigmentos colorantes que se mezclaron para obtener cada color. Entre paréntesis aparecen aquellos minerales que, aun dando color, no se considera que se hayan usado como pigmentos, debido a su escasa presencia en la muestra. Como se observa, para obtener los tonos rojos y amarillos, se mezclaron pocos compuestos, sin embargo, las mezclas usadas para obtener las diferentes tonalidades de verdes y azules son mucho más variadas.

MINERAL	COMPOSICIÓN	BANDAS RAMAN (cm ⁻¹)
Calcita	(CaCO ₃)	1086, 713, 281 y 156
Dolomita	(CaMg(CO ₃) ₂),	1098, 299 y 176
Cuarzo	(SiO ₂)	465
Yeso	(CaSO ₄ · 2H ₂ O),	1139, 1009, 621 y 415
Plagioclasa (albita)	(NaAlSi ₃ O ₈),	510, 479 y 179
Rutilo	(TiO ₂)	610 y 450
Ilmenita	FeTiO ₃)	693
Anatasa	TiO ₂	143, 397, 516 y 639
Hematites	(Fe ₂ O ₃),	610, 410 y 296
Goethita	FeO(OH),	392, 301 y 299
Vidrio azul	Composición desconocida	157, 247, 327, 362, 452, 509 y 930
Piroxeno/anfibol	Inosilicato	1014, 664 y 325
Carbón	C	1599 y 1370
Glauconita	(K,Na)(Fe,Al,Mg) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	545, 393 y 274
Celadonita	K(Mg,Fe)(Fe,Al)[Si ₄ O ₁₀](OH) ₂	

Fig. 7. Relación de compuestos encontrados mediante espectroscopía Raman, con su fórmula química y las bandas Raman identificativas.

V.1. Amarillo

El color amarillo se plasma en diversas incrustaciones y también en un filete que delimita el friso de roleos de acanto. En todos los casos se detecta calcita y goethita. La calcita (CaCO_3) se identifica por la presencia de bandas Raman a 1086 , 713 , 281 y 156 cm^{-1} (Edwards *et alii* 2005). Es un mineral muy frecuente en las pinturas murales, tanto formando parte de las capas de enlucido como formando parte del pigmento. Se usa como diluyente del pigmento colorante; en general, cuanto más calcita, más clara es la tonalidad del color. El mineral goethita, con bandas Raman situadas a 392 , 301 y 299 cm^{-1} , es un óxido de hierro, de fórmula $\text{FeO}(\text{OH})$, utilizado como pigmento amarillo (Bouchard *et alii* 2003; Bikiaris *et alii* 2000) (Fig. 8).

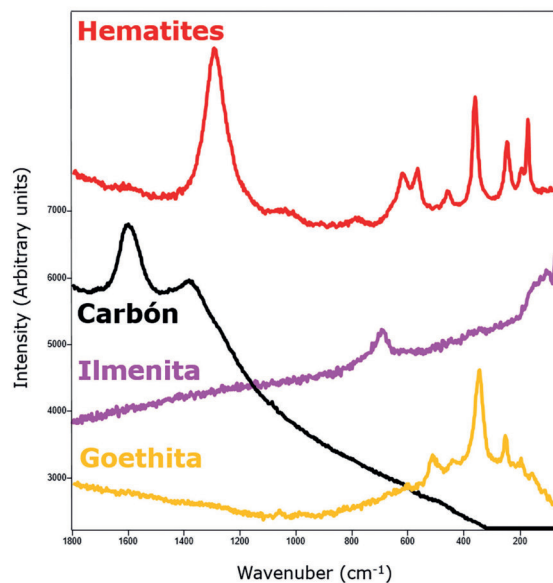


Fig. 8. Espectros Raman de los minerales característicos usados en el color rojo (hematites) y amarillo (goethita). La ilmenita, aunque puede aportar color negro, no se considera que fuera usada como pigmento. En el espectro del carbón no se observa ninguna banda en torno a los 970 cm^{-1} , característica del grupo fosfato, por lo que se descarta que para el color negro se usaran huesos quemados.

Los colores amarillos de los paneles 12035-X y 12035-Sa no muestran ningún otro compuesto, sin embargo, los de 11032-Tb y el de 12035 E son más heterogéneos. Todos ellos dan señales de cuarzo (SiO_2), con una banda Raman muy intensa situada a 465 cm^{-1} ; este mineral no se utiliza como colorante, pero se ha descrito que, dada su dureza, se utilizaba para ayudar a triturar otras partículas y así obtener el polvo fino necesario en la fabricación de los pigmentos (Schwartz 2002: 839).

En todas las muestras amarillas de la pieza 11032-Tb se ha detectado dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), que se identifica por la presencia de picos a 1098 , 299 y 176 cm^{-1} . Este carbonato, que no se ha identificado en las otras tres muestras de este color, es un mineral que, en polvo, es de color blanco, por lo que, junto con la calcita, pudo haberse utilizado para diluir los compuestos colorantes. Las bandas a 610 y 450 cm^{-1} que aparecen en uno de los espectros de 11032-E-Am7 se asignan a rutilo (TiO_2) (Burgio *et alii* 2001); este es un mineral muy resistente, frecuente en las arenas de playa o de ríos. El rutilo puede formar parte, como mineral accesorio, de las mismas arenas cuarcíferas que se utilizaron para obtener el cuarzo utilizado aquí.

En dos muestras amarillas de 11032-Tb y en la muestra de 11032 E se ha incorporado hematites (Fe_2O_3), de color rojo, identificada debido a las bandas Raman a 610 , 410 , 296 y 223 cm^{-1} (Burgio *et alii* 2001); la presencia de este mineral como parte de la mezcla de minerales puede deberse a la intención de obtener una tonalidad más anaranjada. Sin embargo, en el mismo panel 11032-Tb, el color amarillo utilizado en el círculo central de la cenefa geométrica solamente presenta goethita. En este panel se han recogido muestras de dos bandas anchas amarillas, 11032-Tb-Am1 y 11032-Tb-Am5; a pesar de que parecen formar parte del mismo motivo (ambas delimitan el dibujo geométrico central), para obtener el color de 11032-Tb-Am1 también se ha utilizado una pequeña cantidad de partículas azules, idénticas a aquellas empleadas para obtener el color azul.

En la muestra 11032 E-Am7 se ha encontrado yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), con bandas Raman a 1139 , 1009 , 621 y 415 cm^{-1} (Burgio *et alii* 2001; Bell *et alii* 1997). La distribución del yeso no es homogénea entre colores, dibujos o paneles, por lo que el motivo de su presencia no es claro. Aunque podría haberse utilizado como parte de la base blanca para diluir el pigmento, se ha descrito que, debido al brillo ligeramente nacarado de este mineral, su uso puede estar ligado no a la obtención de diferentes tonalidades, sino de diferentes brillos en la obra. Otro de los motivos por los que el yeso aparece en una pintura mural está relacionado con procesos de degradación de las paredes. En un ambiente con cierta humedad ambiental o cuando hay infiltración de agua, el yeso puede cristalizar entre los poros y en la superficie de las pinturas, disgregando las capas.

Las bandas a 644 , 519 , 389 , 328 cm^{-1} , presentes en uno de los espectros acumulados en la muestra 11032 E-Am7, podrían relacionarse con un ocre amarillo, que sería, fundamentalmente, una goethita con mala cristalinidad, mezclada con arcillas.

V.2. Azul

Al observar las muestras al microscopio con el objetivo de 10 aumentos, se ve que todas ellas están formadas por una masa de partículas finas, a veces de diferentes colores, en la que aparecen abundantes cristales azules, sin embargo, en la muestra 11032 E-Az8 se observa una masa blanquecina con pocas partículas azules muy dispersas.

En todas las muestras se ha detectado calcita. El material que da el color azul es un vidrio que muestra un espectro Raman con una intensa banda ancha con cuatro picos a 247, 327, 362 cm^{-1} y otras bandas mucho más débiles, aunque también anchas a 157, 452, 509 y 930 cm^{-1} (Fig. 9). También están presentes en todas las muestras menos en la 11032-Tb-Az8 partículas de carbón, identificado en base a las bandas anchas situadas a 1599 y 1370 cm^{-1} ; este pigmento puede haber sido añadido para obtener un tono azul más oscuro. Cuatro de las once muestras presentan hematites cuya presencia podría responder a la intención de obtener un azul más violáceo. En la muestra 12035-Sa-Az11, además de la hematites, se observan bandas de goethita.

Las bandas situadas a 510, 479 y 179 cm^{-1} indican la presencia de una plagioclasa (Freeman *et alii* 2008), posiblemente albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), en uno de los espectros. También se ha detectado yeso en tres muestras y en 11032 E-Az9 se ha identificado cuarzo y rutilo, indicando que estas arenas podrían tener el mismo origen que las de la muestra amarilla 11032 E-Am7, perteneciente al mismo panel. La banda a 693 cm^{-1} que aparece en uno de los espectros puede relacionarse con ilmenita (FeTiO_3) (Wang *et alii* 2004), mineral negro que, al igual que el rutilo, es muy resistente a la degradación y, por ello, está presente en arenas, pero, también, a veces se ha señalado su uso como pigmento negro. Este mineral también se ha identificado en la muestra 12035-Sa-Az11.

Las bandas Raman del espectro obtenido en la muestra 12035-Sa-Az15, situadas a 1540, 1486, 1420, 1340, 1282, 1214, 972, 867, 777, 741, 686, 657 cm^{-1} podrían indicar la presencia de un compuesto orgánico, aún por identificar, mientras que aquellas a 1014, 664 y 325 cm^{-1} , que se observan en otro espectro de 12035-Sa-Az3, podrían estar relacionadas con un piroxeno o un anfíbol. Dado que esta villa romana se encuentra en una zona geológica formada por estratos originados en lagos y lagunas endorreicas durante el Cenozoico y no existen afloramientos rocosos en los que haya minerales del grupo de los piroxenos/anfíboles, no se entiende bien la presencia de este compuesto (Corrochano y Armenteros 1989). Aunque algunos piroxenos y anfíboles tienen colores verdosos, el que solamente se haya detectado una vez, hace difícil afirmar que se haya usado con premeditación, como pigmento, para obtener un azul diferente.

En ninguna de las 11 muestras azules se ha encontrado dolomita.

Una banda intensa, situada sobre 1461 cm^{-1} podría estar relacionada con paraloid B-72, compuesto que se aplicó en la gasa utilizada en labores de extracción y conservación.

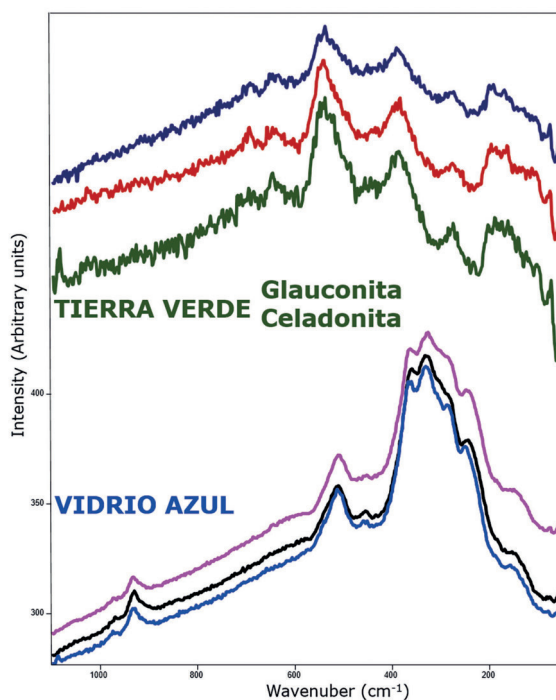


Fig. 9. Espectros Raman característicos obtenidos en las partículas azules (vidrio azul) y verdes (tierras verdes) usadas para obtener dichos colores. En el caso de las tierras verdes, no se puede afirmar si el mineral usado fue glaucónita o celadónita, al tener ambos minerales espectros Raman muy similares.

V.3. Blanco y beige

Seis muestras presentan color blanco y otra más un tono beige-rosado. La calcita es el mineral dominante en todos los casos, aunque también se identificó yeso en dos muestras del panel 11032 E y dolomita en la muestra 11032-E-B11 y en la beige-rosada 12035-X-Bg9. En otras dos muestras se ha detectado cuarzo, 11032 E-B14 y en 12035-X-Bg9, en la que, además, se observa anatasa (TiO₂). La anatasa es un polimorfo del rutilo que también es resistente a la alteración física y química, por lo que, en ocasiones, aparece en arenas. Se identifica, fácilmente, a partir de las bandas Raman situadas a 143, 397, 516 y 639 cm⁻¹ (Fig. 10). También aparecen en 12035-X-Bg9 y en 12035-Sa-B110 partículas aisladas de carbón.

El tono rosado de la muestra 12035-X-Bg9 se debe a la presencia de partículas de hematites.

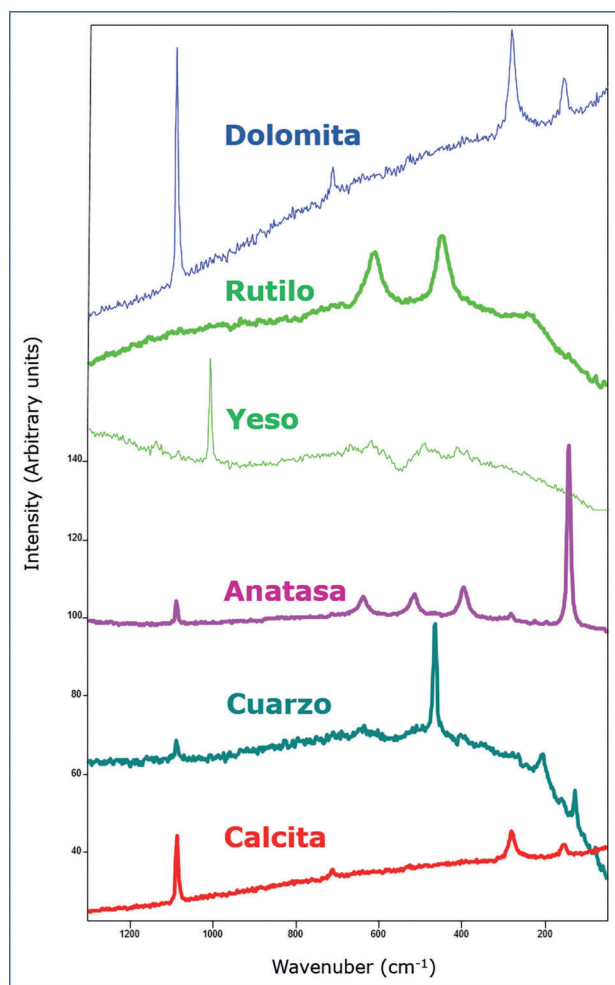


Fig. 10. Espectros Raman de calcita y dolomita (principales minerales usados como pigmentos blancos) así como de cuarzo, yeso, anatasa y rutilo.

V.4. Negro y gris

Se han recogido cinco muestras negras y tres grises, siendo estas últimas las más heterogéneas en cuanto a su composición. En tres de las muestras negras el único pigmento detectado es carbón (Fig. 8) y en las otras dos aparece calcita. Solamente en la muestra 11032-Tb-Ng4 se ha detectado, además, cuarzo.

Las tres muestras grises son diferentes entre sí, tanto en tono como en la mezcla de pigmentos utilizada. En 12035-Ya-Gr2, solamente aparece carbón y pequeñas cantidades de calcita. En la muestra gris violácea 12035-X-Gr15, además de calcita y carbón se ha utilizado hematites. Sin embargo, en la muestra 12035-X-Gr10, recogida en el cuerpo de un ave, en vez de calcita se ha identificado dolomita, junto con vidrio azul y carbón.

La ausencia de una banda Raman situada en torno a 970 cm⁻¹, característica de los fosfatos, indicaría que el carbón usado no procede de huesos quemados (negro de huesos).

V.5. Rojo

Este es, además de uno de los colores más frecuentes, con 17 muestras recogidas en diferentes motivos, uno de los colores que presenta más tonalidades, oscilando de un rojo claro a uno oscuro, pasando por variaciones más anaranjadas o más granate.

Todas las mezclas presentan calcita y hematites, que es el mineral que aporta el color rojo (Fig. 8). En 12 muestras, además, se ha añadido carbón, posiblemente con el objetivo de oscurecerlo. Es de destacar que en siete muestras de diferentes paneles se ha detectado cuarzo, aunque en algunos casos solamente se ha identificado en un único espectro. La dolomita es frecuente en 11032 E-R5 y mucho menos abundante en 12035-Sa-R12 y 12035-Sa-R13. También se ha identificado anatasa en 11032 E-R5 y en 12035-X-R5.

Como se observa en la fabricación del color rojo, los dos únicos compuestos colorantes son la hematites (rojo) y el carbón (negro), que se diluyen en la base blanca formada fundamentalmente por calcita. La presencia de carbón solamente sirve para oscurecer el tono en mayor o menor grado, dependiendo de la cantidad añadida. Las diferentes tonalidades podrían estar debidas, además de a la presencia de carbón o de más o menos base blanca, al tamaño de grano de la hematites, ya que no hay ningún otro pigmento que pueda generar un matiz más anaranjado o más granate.

V.6. Verde

Se recogieron ocho muestras verdes, de las que tres mostraban una tonalidad más terrosa o caqui, una de las cuales no fue analizada, por lo que en conjunto hay cinco muestras verdes con diferentes tonalidades y dos de color verde caqui.

Todas las muestras tienen calcita; tres muestras del panel 12035-X, además, presentan dolomita. En 12035-X-Vd13 se ha detectado anatasa junto con cuarzo. En ninguno de los espectros Raman se han observado bandas características del yeso. En seis muestras se ha encontrado carbón. Hematites se ha encontrado en las dos muestras caqui y en 12035-X-Vd12. En las muestras 12035-X-Vd3, 12035-X-Vd12 y 12035-Sa-Vd8 también se ha identificado goethita, aunque no se observan pigmentos azules que, mezclados con el amarillo de la goethita, dieran verde.

Tres muestras no presentan ningún pigmento verde: las dos muestras color verde caqui y la muestra 12035-X-Vd13, recogida en una figura de caza. En esta última muestra se ha identificado calcita, dolomita, cuarzo y anatasa (que darían color blanco), carbón (negro) y vidrio azul, además de un compuesto orgánico con bandas a 1593, 1333, 1264 y 1093 cm^{-1} , que aún no ha podido ser identificado.

En el resto de las muestras, el color verde se debe a la presencia de glauconita o de celadonita o a una mezcla de los dos minerales. Estos compuestos forman parte de lo que, en ocasiones, se denomina “tierra verde”. Ambos son minerales isomorfos, pertenecientes al grupo de los filosilicatos. La fórmula de la celadonita es $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Al})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ y la de la glauconita es $(\text{K},\text{Na})(\text{Fe},\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Los estudios publicados de estos minerales muestran las bandas más intensas de la glauconita situadas a 545, 384, 266 cm^{-1} mientras que las bandas de la celadonita aparecen a 545, 393 y 274 cm^{-1} (Ospitali *et alii* 2008; Košárová *et alii* 2013; Aliatis *et alii* 2009) (Fig. 9). Estas posiciones son aproximadas, ya que pueden moverse ligeramente hacia números de onda más altos o más bajos, dependiendo de variaciones composicionales, por lo que se hace difícil afirmar con rotundidad si el mineral presente en la mezcla es uno u otro. Sin embargo, los análisis realizados en la muestra 12035-Sa-Vd6 parecen indicar que el pigmento es glauconita, debido a que las bandas Raman principales aparecen en números de onda más bajos.

VI. CONCLUSIONES

Las pinturas murales de la sala octogonal pavimentada con el mosaico de Pegaso de la villa romana de Almenara de Adaja-Puras han sido analizadas mediante espectroscopía Raman. En estos estudios preliminares se han analizado cinco paneles, de los que se extrajeron 50 muestras a las que se les realizaron 521 análisis.

Todos los compuestos identificados, utilizados para la fabricación de los diferentes colores, son materiales inorgánicos muy habituales en las pinturas murales romanas: calcita (blanco), carbón (negro), hematites (rojo) goethita (amarillo), vidrio azul (azul) y glauconita-celadonita (verde). Las diferentes tonalidades se obtienen mezclando carbón para conseguir un color más oscuro o calcita y otros minerales blancos para aclararlos. En ocasiones se observa la mezcla de vidrio azul y hematites, quizás para conseguir una tonalidad más violácea, o de hematites y goethita para lograr un matiz más anaranjado. Aunque se han detectado bandas situadas en la región Raman de los compuestos orgánicos, que permanecen sin asignar, es posible que sean debidas a algún compuesto utilizado durante la restauración de las pinturas.

En muchas de las muestras se observa la presencia de dolomita, pero no se aprecia ningún patrón en su utilización. Se ha descrito en las amarillas, blancas, negras, rojas y verdes; aunque no se ha encontrado en ninguna de las once muestras azules, a pesar de los 96 espectros acumulados. Así mismo, tampoco se observa ningún patrón en la presencia de cuarzo. Aunque se ha descrito que el cuarzo se usaba para ayudar a la trituration de los minerales pigmentantes, no se ve que esté relacionado con ningún pigmento en particular.

El motivo de la presencia de yeso en algunas muestras no está claro. En algunos casos podría haber sido añadido como parte de la base en la que se diluye el mineral colorante, pero no se observa que esté relacionado con ningún color específico. La presencia de yeso también puede estar relacionada con procesos de degradación de las paredes. La humedad ambiental o las aguas de infiltración pueden producir la precipitación de yeso en los poros de la obra, favoreciendo su desintegración.

En los colores analizados hasta este momento no ha aparecido cinabrio (rojo) ni lazurita (azul), minerales caros muy apreciados en época romana; tampoco se ha detectado azul egipcio o cuprorivaíta, compuesto que se fabricaba artificialmente y que es el azul más usado en tiempos romanos, ni verdigrís (acetato de cobre de tono verde-azulado) también producido artificialmente.

Si bien a simple vista se distinguen nueve colores: amarillo, azul, blanco, beige, negro, gris, rojo, rosa y verde y todas sus tonalidades, cuando se analizan los pigmentos que los originan se pueden agrupar en seis: amarillo (goethita), azul (vidrio azul), negro (carbón), rojo (hematites), verde (glauconita/celadonita) y blanco (principalmente calcita); aunque se podría considerar el verde caqui o verde marrónáceo como un color diferente puesto que no se ha detectado ningún pigmento verde ni ningún otro colorante que pudiera proporcionar dicha tonalidad.

No se cree que la ilmenita, de color negro, se haya usado intencionadamente como pigmento para oscurecer el tono del color, ya que solamente se ha encontrado en dos muestras azules; es más probable que esté relacionada con las arenas de las que se extrajo el cuarzo puesto que es un mineral accesorio que frecuentemente está asociado a los sedimentos arenosos.

En una muestra se ha detectado un mineral del grupo de los piroxenos o de los anfíboles. Aunque algunos de estos minerales tienen colores verdosos, el hecho de que solamente se haya identificado una vez descarta la idea de que haya sido utilizado como material colorante, si bien no se ha podido explicar su presencia.

En el caso del carbón, usado tanto para los colores negro y gris como para obtener un tono más oscuro de otros colores, la ausencia de una banda Raman en torno a 970 cm^{-1} , característica del grupo fosfato, induce a pensar que se trata de un carbón vegetal y no un negro fabricado a partir de huesos carbonizados.

En cuanto a la complejidad de las mezclas para obtener los diferentes colores, los rojos son los más simples, obteniéndose las diferentes tonalidades añadiendo a la base blanca simplemente hematites o hematites con carbón. La explicación a una gama amplia de tonos puede deberse, además, al uso de diferentes tamaños de grano, que afecta al color final del pigmento. Las combinaciones en el caso de los tonos azules y verdes son mucho más complejas, apareciendo los compuestos característicos, vidrio azul o glauconita/celadonita respectivamente, mezclados con cualquier otro pigmento bien sea verde, azul, negro, rojo o amarillo¹.

Bibliografía

- Aliatis, I., Bersani, D., Campani, E., Casoli, A., Lottici, P. P., Mantovan, S., Marino, I.-G., y Ospitali, F. (2009): "Green pigments of the Pompeian artists' palette". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73 (3), pp. 532-538. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.11.009>
- Bell, I. M., Clark, R. J. y Gibbs, P. J. (1997): "Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre-~ 1850 AD)". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53 (12), pp. 2159-2179. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(97\)00140-6](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(97)00140-6)
- Bikiaris, D., Daniilia, S., Sotiropoulou, S., Katsimbiri, O., Pavlidou, E., Moutsatsou, A. P. y Chrysosoulakis, Y. (2000): "Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 56 (1), pp. 3-18. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(99\)00134-1](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00134-1)
- Bouchard, M. y Smith, D. C. (2003): "Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59 (10), pp. 2247-2266. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00495-9](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00495-9)
- Burgio, L. y Clark, R. J. (2001): "Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57 (7), pp. 1491-1521.
- Colomban, P. (2012): "The on-site/remote Raman analysis with mobile instruments: a review of drawbacks and success in cultural heritage studies and other associated fields". *Journal of RAMAN spectroscopy*, 43 (11), pp. 1529-1535. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.4042>
- Corrochano, A. y Armenteros, I. (1989): "Los sistemas lacustres de la Cuenca Terciaria del Duero". *Acta Geologica Hispanica*, 24 (3), pp. 25-279.
- Coupry, C. (2000): "Application of Raman microspectrometry to arts objects". *Analisis*, 28 (1), pp. 39-45. DOI: <https://doi.org/10.1051/analisis:2000280039>
- Edwards, H. G., Villar, S. E. J., Jehlicka, J. y Munshi, T. (2005): "FT-Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61 (10), pp. 2273-2280. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.02.026>
- Freeman, J. J., Wang, A., Kuebler, K. E., Jolliff, B. L. y Haskin, L. A. (2008): "Characterization of natural feldspars by Raman

1 Agradecimientos: Los análisis de espectroscopía Raman han sido realizados en el laboratorio de Arqueometría del CENIEH, con la colaboración del personal del CENIEH.

- spectroscopy for future planetary exploration". *The Canadian Mineralogist*, 46 (6), pp. 1477-1500. DOI: <http://dx.doi.org/10.3749/canmin.46.6.1477>
- García-Merino, C., Sánchez-Simón, M. (2004): "De nuevo acerca de la villa romana de Almenara de Adaja (Valladolid): Excavaciones de 1998 a 2002". *Archivo Español de Arqueología*, 77, pp. 177-195. DOI: <https://doi.org/10.3989/aespa.2004.v77.96>
- García-Merino, C., Sánchez-Simón, M. y Burón Álvarez, M. (2008): "Pinturas murales de la villa de Almenara de Adaja (Valladolid)". En C. Guiral Pelegrín (ed.): *Circulación de temas y sistemas decorativos en la pintura mural antigua*. Actas del IX Congreso Internacional de la Association Internationale pour la Peinture Murale Antique (AIPMA) (21-25 septiembre 2004, Zaragoza-Calatayud). Zaragoza: UNED, pp. 247-254 y 540.
- García-Merino, C., Sánchez-Simón, M. (2015): *La Villa romana de Almenara de Adaja-Puras. A través de los archivos del tiempo*. Valladolid: Diputación de Valladolid.
- García-Merino, C., Sánchez-Simón, M. (2019): "Los mosaicos de la villa romana de Almenara de Adaja-Puras (Valladolid). Consideraciones sobre su programa ornamental". En L. Neira Jiménez (ed.): *Mosaicos romanos en el espacio rural. Investigación y puesta en valor*. Roma: L'Erma di Bretschneider, pp. 121-137.
- Hernández Valverde, M. (2006): "La restauración de los pavimentos musivos y pinturas murales de la villa romana de Almenara-Puras (Valladolid)". En J. Rivera Blanco (coord.): *Actas del Congreso Internacional de restauración "Restaurar la memoria" Arqueología, Arte y Restauración*. Valladolid: Junta de Castilla y León, pp. 65-96.
- Košárová, V., Hradil, D., Němec, I., Bezdička, P. y Kanický, V. (2013): "Microanalysis of clay-based pigments in painted artworks by the means of Raman spectroscopy". *Journal of Raman Spectroscopy*, 44 (11), pp. 1570-1577. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.4381>
- Mañanes Pérez, T. (1992): *La villa romana de Almenara-Puras (Valladolid)*. Valladolid: Diputación de Valladolid.
- Ospitali, F., Bersani, D., Di Lonardo, G. y Lottici, P. P. (2008): "Green earths: vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments". *Journal of Raman Spectroscopy*, 39 (8), pp. 1066-1073. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.1983>
- Salazar Rabasa, L. (2008): *Informe de restauración de pinturas murales pertenecientes al yacimiento arqueológico de Almenara-Puras. Año 2007*. Informe inédito depositado en el MVR.
- Salazar Rabasa, L. (2009): *Informe de restauración de pinturas murales pertenecientes al yacimiento arqueológico de Almenara-Puras. Año 2008*. Informe inédito depositado en el MVR.
- Salazar Rabasa, L. (2011): *Informe de restauración de pinturas murales pertenecientes al yacimiento arqueológico de Almenara-Puras. Año 2010*. Informe inédito depositado en el MVR.
- Sánchez-Simón, M. (2010): *Pinturas murales de Almenara-Puras: técnica, arte y suntuosidad*. Valladolid: Sercam.
- Schwartz, M. (2002): *Encyclopedia of materials, parts and finishes*. Boca Ratón: CRC press.
- Vandenabeele, P., Castro, K., Hargreaves, M., Moens, L., Madariaga, J. M. y Edwards, H. G. M. (2007): "Comparative study of mobile Raman instrumentation for art analysis". *Analytica Chimica Acta*, 588 (1), pp. 108-116. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.01.082>
- Vandenabeele, P., Edwards, H. G., y Moens, L. (2007): "A decade of Raman spectroscopy in art and archaeology". *Chemical reviews*, 107 (3), pp. 675-686. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr068036i>
- Wang, A., Kuebler, K. E., Jolliff, B. L. y Haskin, L. A. (2004): "Raman spectroscopy of Fe-Ti-Cr-oxides, case study: Martian meteorite EETA79001". *American Mineralogist*, 89 (5-6), pp. 665-680. DOI: <https://doi.org/10.2138/am-2004-5-601>